

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)

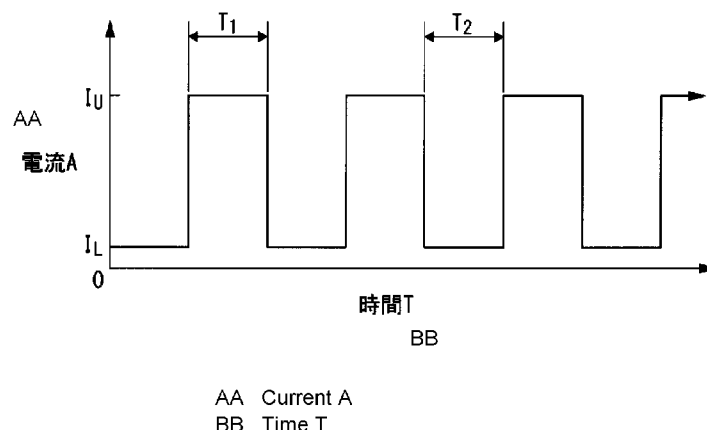


(10) 国際公開番号
WO 2016/181955 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 5/18 (2006.01) **C25D 21/12** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063834
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 10 日(10.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-097272 2015 年 5 月 12 日(12.05.2015) JP
- (71) 出願人: 日立オートモティブシステムズ株式会社 (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS, LTD.)
[JP/JP]; 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場 2 5 2 〇 番地 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 小林 裕一 (KOBAYASHI Yuichi); 〒2100011 神奈川県川崎市川崎区富士見一丁目 6 番 3 号 日立オートモティブシステムズ株式会社内 Kanagawa (JP). 中根 清和 (NAKANE Kiyokazu); 〒2100011 神奈川県川崎市川崎区富士見一丁目 6 番 3 号 日立オートモティブシステムズ株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武 (SHIGA Masatake); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHROMIUM PLATED PARTS, AND CHROMIUM PLATING APPARATUS

(54) 発明の名称: クロムめっき部品の製造方法およびクロムめっき装置



(57) Abstract: This method for producing chromium plated parts comprises immersing a plurality of workpieces in a chromium plating bath, and performing a plating treatment using a pulse current, to deposit, on the surface of the plurality of workpieces, a chromium plating layer which has compressive residual stress and in which cracks are inhibited. During a resting period in which the pulse current is not applied, a direct current is superposed which has a current density falling within a range which is the lower-limit current density for plating deposition or higher and which imparts compressive residual stress to the chromium plating layer.

(57) 要約: このクロムめっき部品の製造方法は、クロムめっき浴中に複数のワークを浸漬し、パルス電流を利用してめっき処理を行い、前記複数のワーク表面に圧縮残留応力を有するクラックを抑制したクロムめっき層を析出させる。前記パルス電流印加の休止時間中に、めっき析出下限電流密度から前記クロムめっき層に圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度の直流を重畳させる。



WO 2016/181955 A1

明 細 書

発明の名称：

クロムめっき部品の製造方法およびクロムめっき装置

技術分野

[0001] 本発明は、表面に硬質のクロムめっき層を形成したクロムめっき部品の製造方法及びクロムめっき装置に関する。

本願は、2015年5月12日に、日本に出願された特願2015-097272号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 金属部品の表面に耐食性の高いクロムめっき層を形成する技術として、パルス電流を用いる技術が知られている（特許文献1参照）。また、クラックを抑制したクロムめっき層を形成するためにパルス電流を用いて100MPa以上の圧縮残留応力を有するクロムめっき層を形成する技術が知られている（特許文献2、3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平3-207884号公報

特許文献2：特開2000-199095号公報

特許文献3：特開2004-300522号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献2、3に記載の技術により、クロムめっき層の圧縮残留応力を100MPa以上に調整することでクラックの発生が抑制され、熱履歴を経ても耐食性に優れたクロムめっき層を実現できる。

ところが、特許文献2、3に記載されているパルス電流の印加条件において、クロムめっき層の圧縮残留応力を100MPa以上に調整できる通電時間、休止時間等のめっき処理条件は、極めて範囲が狭い。また、休止時間が

長すぎるとクロムめっき層にクロム水素化物が生成し易くなり、目的の圧縮残留応力が得られなくなる可能性がある。

[0005] 例えば、めっき浴に金属製のワークを複数整列状態で浸漬して各ワークの表面にクロムめっき層を形成する場合、複数のワークの全てに同時に均一の電解条件を与えることは難しい。このため、許容されるめっき処理条件の範囲が狭い場合、ワークの設置位置によっては目的の圧縮残留応力に達していないクロムめっき層が生成する可能性がある。

また、200MPa以上の圧縮残留応力を有する更にクラック発生の少ないクロムめっき層を形成するには、特許文献2、3に記載の技術では1000Hz以上の高い周波数のパルス電流を選択する必要がある。このため、誘導加熱によってめっき浴の温度が上昇し、めっき浴を冷却するための大型の冷却装置が必要になる。

[0006] 本発明は、クロムめっき層を形成する場合、パルス電流の休止時間中に特殊な条件の直流電流を重畳することで、複数のワークを同一浴で電解したとしても100MPa以上の圧縮残留応力を有するクロムめっき層を従来よりも広いめっき処理条件で生成することができるクロムめっき部品の製造方法およびクロムめっき装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の態様によれば、クロムめっき部品の製造方法は、クロムめっき浴中に複数のワークを浸漬する工程と、パルス電流を利用してめっき処理を行う工程と、前記複数のワーク表面に圧縮残留応力を有するクラックを抑制したクロムめっき層を析出させる析出工程と、を備える。前記パルス電流印加の休止時間中に、めっき析出下限電流密度から前記クロムめっき層に圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度の直流を重畳させる。

[0008] 本発明の第2の態様によれば、前記圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度は、前記めっき析出下限電流密度から25A/dm²を超えない範囲であってもよい。

[0009] 本発明の第3の態様によれば、前記直流重畳電流密度は、10～35A／

$d\text{ m}^2$ の範囲であってもよい。

[0010] 本発明の第4の態様によれば、前記パルス電流の周波数が100～700 Hzであってもよい。

[0011] 本発明の第5の態様によれば、前記クロムめっき浴中に複数のワークを整列状態で浸漬し、個々のワークにそれぞれ対応するカソード電極から通電するとともに、個々のワークの近傍に個別に配置したアノード電極から通電してもよい。

[0012] 本発明の第6の態様によれば、クロムめっき装置は、クロムめっき浴を収容する処理槽と、金属製のワークを前記処理層中に吊下しながら前記ワークに通電するためのカソード電極と、前記処理槽内に吊下される前記ワークの近傍に配置されたアノード電極と、前記カソード電極及び前記アノード電極に接続されてこれらにパルス電流を印加するためのパルス電源と、を備える。前記パルス電源は、前記パルス電流の休止時間中に、めっき析出下限電流密度から圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度の直流を重畳させる。

[0013] 本発明の第7の態様によれば、前記パルス電源は、前記圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度として、前記めっき析出下限電流密度から25 A/ $d\text{ m}^2$ を超えない範囲の電流密度を前記パルス電流に印加してもよい。

[0014] 本発明の第8の態様によれば、前記パルス電源は、前記直流重畳電流密度として、10～35 A/ $d\text{ m}^2$ の範囲を選択してもよい。

[0015] 本発明の第9の態様によれば、前記パルス電源は、前記パルス電流の周波数として100～700 Hzの範囲を選択してもよい。

[0016] 本発明の第10の態様によれば、前記カソード電極は、前記クロムめっき浴中に複数のワークを整列状態で浸漬するため複数前記処理槽に設置されてもよい。前記アノード電極は、前記処理槽内において前記個々のワークにそれぞれ対応するように複数設置されてもよい。前記カソード電極は、陽極保持体と陽極側ブスバーを介しパルス電源に接続されてもよい。前記アノード電極が陰極保持体と陰極側ブスバーを介しパルス電源に接続されてもよい。

発明の効果

[0017] 上記したクロムめっき部品の製造方法およびクロムめっき装置によれば、クロムめっき浴で複数のワークを同時にクロムめっき処理して100MPa以上の圧縮残留応力のクロムめっき層を形成する場合、パルス電流の通電時間や休止時間の選択幅を従来技術よりも広くすることができる。結果として、複数のワークのいずれについてもクラックの無い目的の圧縮残留応力を示すクロムめっき層を生成できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施形態に係るクロムめっき部品の製造方法を実施するために用いるクロムめっき装置の一例を模式的に示す図である。図1の(A)部は平断面図である。図1の(B)部は縦断面図である。図1の(C)部は側断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る製造方法において用いるパルス電流波形の一例を示すグラフである。

[図3]本発明の実施形態に係る製造方法により得られたクロムめっき部品の表層部分の状態を示す部分断面図である。

[図4]本発明の実施形態に係る製造方法を実施する場合に用いるパルス電源の一例構造を示す回路図である。

[図5]実施例のクロムめっき部品を製造する方法において用いたパルス電流波形の一例を示すグラフである。

[図6]実施例のクロムめっき部品を製造する場合に採用した休止時間と残留応力の関係の一例を示すグラフである。

[図7]実施例のクロムめっき部品を製造する場合に採用した重畳電流密度と得られたクロムめっき層の残留応力の関係の一例を示すグラフである。

[図8]実施例のクロムめっき部品を製造する場合に採用した電流密度と析出速度の関係の一例を示すグラフである。

[図9]実施例のクロムめっき部品を製造する場合に用いたパルス電流の周波数と得られたクロムめっき層の残留応力の関係の一例を示すグラフである。

[図10]実施例のクロムめっき部品を製造する場合に用いためっき浴の硫酸根

濃度と得られたクロムめっき層の残留応力の関係の一例を示すグラフである。

[図11]実施例のクロムめっき部品を製造する場合に用いて好適なパルス電流の通電時間と休止時間の望ましい範囲を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 「第1実施形態」

以下、本発明の第1実施形態について添付図面に示す実施形態に基づいて説明する。

図1は、本発明の第1実施形態に係るクロムめっき部品の製造方法を実施するために用いるクロムめっき装置の一例を示す断面図である。

本実施形態で用いるクロムめっき装置1は、有機スルホン酸を含むクロムめっき浴Bを収容した電氣的絶縁材料からなるバッチ式の処理槽2を有する。クロムめっき浴B中に、10個のワークW(W1～W10)を浸漬し、パルス電源3から出力されるパルス電流を利用してワークWの表面に所望の圧縮残留応力を有するクロムめっき層を析出させる。なお、クロムめっき装置1に収容可能なワークWの数について特に制限はなく、図1はその一例である。クロムメッキ装置1に収容可能なワークWの数は、10個～数10個、あるいはそれ以上の数を収容できる規模に構成できるのは勿論である。

処理槽2には、個々のワークWに対応するように筒状のアノード電極Y(陽極)が1列に所定間隔をあけて複数配置されている。各アノード電極Yの上方にそれぞれ、各アノード電極Yに対応する短冊板状のカソード電極Xが配置される。各カソード電極Xの下部にワークWがそれぞれ吊り下げ支持され、各ワークWがクロムめっき浴Bに浸漬される。

各ワークWは、筒状のアノード電極Yの内側に挿入され、アノード電極Yの内周壁に対向するように配置されている。

[0020] 以下、複数個のアノード電極Yについて、適宜、必要に応じて、図1の(A)部の左側から順番に第1、第2、…第10アノード電極Y1、Y2、…Y10と呼称する。また、複数個のカソード電極Xについて、適宜、必要に

応じて図 1 の (B) 部の左側から順番に第 1、第 2、…第 10 カソード電極 X 1、X 2、…X 10 と呼称する。

[0021] アノード電極 Y は、図 1 の (A) 部および (C) 部に示すように、同等間隔に配置されたフック部材 5 を介し、板状の陽極保持体 6 に接続されている。陽極保持体 6 は、その長さ方向中央部においてパルス電源 3 の正極端子 3 a に陽極側ブスバー 7 を介し接続されている。以下、当該接続部を給電ポイント 8 と呼称する。陽極側ブスバー 7 は、一端部がパルス電源 3 の正極端子 3 a に接続された略 L 字形の板状の陽極側ブスバー本体 9 と、陽極側ブスバー本体 9 の他端部に一端部が接続された陽極側ブスバー延長板 10 とを有する。陽極側ブスバー延長板 10 の他端部が陽極保持体 6 の給電ポイント 8 に接続されている。

[0022] カソード電極 X は、図 1 の (B) 部および (C) 部に示すように、処理槽 2 の上方に配置された板状の陰極保持体 15 に接続されている。陰極保持体 15 は、その両端部でパルス電源 3 の負極端子 3 b に、陰極側ブスバー 16 を介して接続されている。陰極側ブスバー 16 は、一端部をパルス電源 3 の負極端子 3 b に接続した略 L 字形の板状の陰極側ブスバー本体 17 と、陰極側ブスバー本体 17 の他端部に接続された略コ字形の陰極側ブスバー延長部 18 とから構成されている。

陰極側ブスバー延長部 18 は、板状の延長部本体 19 と、延長部本体 19 の両端部に直交して接続された直交板とから構成されている。第 1 直交板 20、第 2 直交板 21 がそれぞれ陰極保持体 15 の端部に接続されている。以下、便宜上、図 1 の (A) 部および (B) 部の左側の直交板を第 1 直交板 20、図 1 の (A) 部および (B) 部の右側の直交板を第 2 直交板 21 と呼称する。

[0023] 陽極側ブスバー本体 9 及び陰極側ブスバー本体 17 は、絶縁部材 22 を介して極力近接させて重ね合わせて配置されている。陽極側ブスバー本体 9 及び陰極側ブスバー本体 17 は、電流が逆方向に流れること等に伴いインダクタンスを小さい値とするように構成されている。また、陰極側ブスバー本体

17の他端部側には、延長部本体19における第1直交板20側の部分が絶縁部材23を介して接合されている。

[0024] パルス電源3から供給されたパルス電流は、陽極側ブスバー7を通して給電ポイント8に給電され、陽極保持体6を通して、処理槽2内に配置されたアノード電極Y（第1、第2、…第10アノード電極Y1、Y2、…Y10）に給電される。さらに、前記パルス電流はめっき浴Bを介して各ワークWにめっき層を形成し、ワークWを通してカソード電極X（第1、第2、…第10カソード電極X1、X2、…X10）に流れ、陰極側ブスバー16を通してパルス電源3に戻る。このようにパルス電流が流れる過程で、給電ポイント8に給電された電流は、給電ポイント8から各アノード電極Yに分流されて各ワークWに流れる。そして、各ワークWに流れた電流は、陰極保持体15の両端側に向けて流れる。

[0025] 一般にクロムめっきは、硬質で摩擦係数の低い金属皮膜（クロム層）を得ることができることから、耐摩耗性を必要とする部品の工業用クロムめっきとして広く用いられている。

ところが、汎用の硬質クロムめっきにあっては、得られるクロム層に金属素地に達するクラックが多数発生し、そのままでは腐食原因となる媒体が金属素地に到達して腐食が発生し、鋼を金属素地とする場合に錆が発生する可能性がある。

また、クロムめっき部品は、通常、めっき処理後にバフ研磨等の研磨加工を行って表面を平滑な状態としてから使用されるが、この研磨加工に際し、クロム層表面に塑性流動が起こり、前記クラックが閉塞される場合がある。このため、従来、汎用のクロムめっき部品は、特別の防錆処理を施すことなく研磨加工を行ってから使用するのが一般的であった。

[0026] しかしながら、クロム層の塑性流動によるクラック閉塞構造によれば、その後の熱履歴によるクロム層の収縮などに起因してクラックが開くことがあり、常温以上の高温環境下で使用される部品においては耐食性が低下する可能性が有る。

このため従来、クロムめっきを施す際にパルス電流を供給してクラックの無いクロム層を得ようとする技術が知られている。しかしながら、単にパルスめっきを行ったのでは、クロム層に引張応力が残留し、熱履歴を受けてクロム層に大きなクラックが発生する可能性が有る。

特許文献2に記載のクロムめっき技術によれば、パルス電流の波形を調整しながらクロムめっき層を形成し、クロム層に100MPa以上の圧縮残留応力を付与することで、熱履歴を経ても新たなクラックの発生を抑制できる。しかし、特許文献2に記載の技術では、クロムめっきをめっき浴でバッチ処理すると、同じ処理ロットの中でも得られるクロム層の圧縮残留応力値にばらつきが大きく、100MPa以上の圧縮残留応力を有するクロムめっき層を安定的に得ることは難しかった。

[0027] 本実施形態においては、100MPa以上の圧縮残留応力を有するクラックを生じていないクロムめっき層を図1に示すクロムめっき装置1を用いて多くのワークWを同時電解処理して製造する場合であっても、問題なく製造できることを目的として、以下のようにパルス電流を調整する。

[0028] 本第1実施形態においては、上記クロムめっき装置1を利用して、有機スルホン酸を含むめっき浴B中にワークWを浸漬し、パルス電流を利用しためっき処理（以下、これをパルスめっき処理という）を行う。ここで、パルスめっき処理の条件としては、図2に示すような電流パターンを採用することができる。

図2において、パルス電流の波形は、最大電流密度 I_U と最小電流密度 I_L との間を交番し、かつ最大電流密度 I_U を所定時間、例えば T_1 時間保持し、かつ、最小電流密度 I_L を所定時間、例えば、 T_2 時間保持する形態を採用する。

最小電流密度 I_L は、本実施形態ではめっき析出下限電流密度から前記クロムめっき層に圧縮残留応力を付与できる範囲となる電流密度の間に設定する。また、保持時間 T_1 については、同一の値に設定しても異なる値に設定してもよい。

- [0029] 本実施形態においては、前記最大電流密度 I_U および最小電流密度 I_L 、並びにそれらの電流密度に保持する保持時間 T_1 、 T_2 を適切な値に設定してパルス電流を印加してパルスめっき処理を行い、図3に示すように鋼母材（ワークW）Mの表面に所望の圧縮残留応力を有するクラックの抑制されたクロムめっき層Sを析出させる。クロムめっき層Sは、ここでは、100MPa以上の圧縮残留応力（例えば、100MPa～400MPa）が付与されている。
- [0030] 本実施形態において、印加するパルス電流による最大電流密度 I_U は、例えば、50～300A/dm²の範囲、より好ましくは60～250A/dm²の範囲を選択することができる。
- [0031] 本実施形態において、印加するパルス電流による最小電流密度 I_L は、例えば、10～35A/dm²の範囲、より好ましくは15～20A/dm²の範囲を選択することができる。この最小電流密度 I_L は、電解を行う場合のめっき析出の下限の限界値、例えば10～15A/dm²の範囲を選択することができる。なお、めっき浴によって下限の限界値は異なるが、概ね10～15A/dm²の範囲を選択できる。
- [0032] 本実施形態において、印加するパルス電流の周波数は、例えば、100～700Hzの範囲、より好ましくは100～500Hzの範囲を選択することができる。印加するパルス電流の周波数が700Hzを超えて大きくなると、めっき浴Bの浴温が上昇し、めっき浴Bの冷却装置の導入が必要になるなど、設備が大がかりとなる。また、周波数が100Hz未満になると、生成できるクロムめっき層Sの圧縮残留応力値が低下する傾向となる。
- [0033] 本実施形態において、印加するパルス電流のデューティ比は、80%以下であることが好ましい。デューティ比（ D_y ）は、パルス波のパルス幅（ T_1 ）と周期（ T ）の関係から、 $D_y = T_1 / T$ で示される。
- 本実施形態において、パルス電流の休止時間を0.5ms以上とする必要がある。
- パルス電流の休止時間が0.5ms未満の短い場合は、直流電流を重畳し

なくとも、発生期の水素（H）がクロム（Cr）原子と結び付いてCrHを含むクロムめっき層を形成することはない。しかし、休止時間が長くなると、発生期の水素がクロムと結び付き易くなり、CrHを含むクロムめっき層となる確率が高くなる。このため、パルス電流の休止時間が0.5msを超えて以下のように長くなる場合に直流電流をパルス電流に重畳することが重要となる。

[0034] 本実施形態において、パルス電流の休止時間に重畳する直流電流に関し、パルス電流の通電時間、0.8～5msの範囲の場合、休止時間は0.3ms～5msの範囲で選択することができる。

例えば、通電時間0.8msの場合、休止時間は0.3ms～3msの範囲で選択することができ、通電時間1.0msの場合、休止時間は0.3ms～3msの範囲で選択することができ、通電時間1.2msの場合、休止時間は0.3ms～4msの範囲で選択することができる。

例えば、通電時間1.4msの場合、休止時間は0.4ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間1.6msの場合、休止時間は0.4ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間1.8msの場合、休止時間は0.5ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間2.0msの場合、休止時間は0.6ms～4msの範囲で選択することができる。

例えば、通電時間3.0msの場合、休止時間は0.8ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間4.0msの場合、休止時間は1.0ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間5.0msの場合、休止時間は1.5ms～4msの範囲で選択することができる。

[0035] 前述の条件のパルス電流を用いてクロムめっき層を形成する場合に用いるめっき浴Bは、一例として、クロム酸と硫酸根（ SO_4^{2-} ）と有機スルホン酸を有するめっき浴である。例えば、硫酸根の濃度として2～8g/L、より好ましくは3～7g/Lの範囲のめっき浴Bを用いることができる。

また、パルス電流の休止時間に直流の重畳を行わない従来の電解条件では、めっき浴の硫酸根濃度（ SO_4^{2-} ）が6.0g/Lを超えると、100MP

a以上の圧縮残留応力のクロムめっき層を析出させることが困難となり、めっき浴の管理も煩雑となる。これに対し、上述の条件で直流を重畳したパルス電流を用いるならば、6～8 g/Lの範囲の硫酸根濃度であっても100 MPa以上の圧縮残留応力、更には200 MPa以上の圧縮残留応力のクロムめっき層を析出させることができる。また、条件によっては更に高い400 MPaレベルの圧縮残留応力を示すクロムめっき層Sを生成することができる。

[0036] めっき処理装置において1つのパルス電源を用いて1つのワークWのみにクロムめっき層を形成する場合、パルス電流の設定に応じて生成するクロムめっき層に100 MPa以上の高い圧縮残留応力を確実に付与できる。ところが、図1に示すように複数のワークWを整列状態でめっき浴Bに浸漬してめっき処理する場合、めっき浴内のワークWの位置に応じてパルス電流の休止時間や通電時間が設定通りにならない可能性が有る。例えば、40本ものワークWをめっき浴Bに浸漬した場合、この傾向が強く表れる。

設定より休止時間が短いと、クロムめっき層の残留応力は引張側になり易い。設定より休止時間が長いと、上述のようにCrとHが結び付き、CHを含んだCrめっき層が生成し易くなる。しなしながら、上述の条件で直流電流を重畳したパルス電流を用いて電解するならば、休止時間の長短に対しCrとHが結び付く確率を低くすることができ、CrとHの結び付きを防止できる。

[0037] また、加えて、めっき浴Bの陰イオン濃度の上昇に伴うクロムめっき層Sの残留応力において引張側へのシフト量を直流重畳していないパルス電流で電解した場合に比べて1/5以下に低減できる効果を奏する。これは、パルス電解の休止時間中も直流電流をワークWに印加することでワークWを負の電位に保ち、ワークWの表面近傍の陰イオン（特に硫酸根）を斥けることができるためである。

[0038] 以上の条件に基づき、休止時間中に直流を重畳したパルス電流を印加しつつめっき処理して得られたクロムめっき部品は、クラックのないクロムめ

き層Sを備えているので、腐食原因となる媒体が鋼母材Mの金属素地まで達せず、所望の耐食性が確保される。

しかも、このクロムめっき層Sは、高い圧縮残留応力を有しているので、熱履歴を経ても新たなクラックの発生を引き起こすことはなく、優れた耐食性が維持される。

[0039] 前記第1実施形態のクロムめっき装置1では、隣接するアノード電極Y間の配線のインダクタンスおよび隣接するカソード電極X間の配線のインダクタンスを十分に小さくなるように構成する。前記両方のインダクタンスが同等になるように設定する。各ワークWにできる限り均等のパルス電流が流れるようにする。

[0040] 前述の最大電流密度 I_U および最小電流密度 I_L 、並びに最小電流密度に保持する保持時間 T_2 を上述の適切な範囲に設定するならば、100MPa以上の圧縮残留応力を有し、クラックを生じていないクロムめっき層Sをバッチ式の処理槽2を用いて大量処理する場合であっても問題なく形成できる。

[0041] ここで、上述の範囲であって図2に示すパルス電流を用いた電解によってクロムめっき層を形成した場合、そのクロムめっき層に生じる残留応力が圧縮応力となる理由について説明する。

パルス電流の通電時間にワークWの表面に析出したクロム原子は、パルス電流の休止時間の間にもワークの表面を活発に拡散し、他のクロム原子と出会い、結晶を形成する。また、クロムめっき層の結晶粒界は不整合となり、結晶粒界には空孔が生じる。また、パルス電流の休止時間中に落ち着く場所が見つからずにワークの表面を活発に拡散しているクロム原子は、不整合となった結晶粒界の空孔にも到達してこれを埋めることができる。

空孔における原子間隔がクロム原子1個入るには狭い場合であっても、このクロム原子にとってはワークWの表面を拡散するよりもエネルギー的に小さくて済む場合（表面自己拡散の活性化エネルギー＜結晶粒界の空孔に割り込むように侵入する原子の形成エネルギー）の関係があるので、空孔に割り込むようにクロム原子が侵入する結果、圧縮応力が高まると考えられる。

[0042] また、この推論を基に、パルス電流の休止時間に直流を重畳することで、従来より広い範囲の休止時間において、圧縮残留応力が得られる理由を考察すると以下ようになる。

パルス電流に直流を重畳させない場合、休止時間中にワークWの表面を動き回っていたクロム原子と発生期の水素（H）とが結び付く可能性があるが、パルス電流に直流を重畳することで休止時間中も金属製のワークWはわずかに負の電位に保たれ、水素原子の発生が常続く状態となる。

このため、クロム原子と発生期の水素（H）とが結び付いてクロム水素化物（CrH）を形成する反応に必要なエネルギーよりも、水素原子どうしが結び付いて水素分子を形成し反応界面より離れる反応に必要なエネルギーの方が低いと考えられる。従って、パルス電流の通電時間中に生じたクロム原子は、発生期の水素（H）と結び付くことなく、不整合となった格子欠陥（空孔）に自由に割り込むように侵入することができると考えられる。従って、パルス電流による電解において広範囲の休止時間で圧縮残留応力値の高いクロムめっき層を生成できると考えられる。

[0043] 前述の条件で直流を重畳したパルス電流によりクロムめっき層を形成するならば、特許文献2、3に記載されている技術による1000Hz以上の高い周波数より周波数を下げることができる。このため、パルス電流のスイッチング回数を削減でき、その分、めっき浴Bの温度上昇を抑制できる。

前述の条件で直流を重畳したパルス電流で電解するならば、圧縮残留応力とするためのデューティ比として、通電時間を延ばす方向に対して鈍感であるが、休止時間を延ばす方向に対して従来のパルス電流印加の場合に敏感であった条件を、休止時間についても従来より鈍感にすることができ、従来よりも幅を持たせた電解条件を選択できるようになる。

このため、バッチ式の処理槽2において多くのワークWを同時電解処理してクロムめっき層Sを形成する場合、いずれのワークに対しても100MPaを超える圧縮残留応力を付与できる効果を得ることができる。

[0044] なお、複数のワークWを処理可能なクロムめっき装置1にあっては、パル

ス電源 3 とワーク W との間の通電経路を工夫してそのインピーダンスや導通接続部分の構造を如何に工夫したとしても、パルス電流を印加すると微妙なインピーダンスの変化やめっき浴 B の導通状態の変化が生じるので、個々のワーク W に対する通電条件を完全に均一に揃えることは難しい。この点、上述の如く幅をもったパルス電流の通電条件を選択できることは、めっき処理中に個々のワーク W の通電条件が微妙に異なっていたとしても、いずれのワークに対しても 100 MPa を超える圧縮残留応力を確実に付与できる効果に帰結する。よって、本実施形態の技術は、ワーク W を大量にめっき処理する工場において多大な貢献をもたらす。

[0045] 前述のめっき処理装置 1 において、図 2 に示す電流パターンを発生させるパルス電源 3 の一例として、図 4 に示す構成の如くパルス電源装置 30 および直流電源装置 31 と、ハイパスフィルタ 32 およびローパスフィルタ 33 を組み合わせた構成を採用することができる。

図 4 に示すようにパルス電源装置 30 と直流電源装置 31 を並列接続し、パルス電源装置 30 からの出力をハイパスフィルタ 32 を介して出力し、直流電源装置 31 からの出力をローパスフィルタ 33 を介して出力できるように構成する。

パルス電源装置 30 からの出力はパルス波形のみを通過させるハイパスフィルタ 32 を通過し、直流電源装置 31 からの出力は直流波形のみを通過させるローパスフィルタ 33 を通過した後に出力できるようにして両者の出力を合成し出力する。相互の電流の逆流を防止するパルスの波形の形状は、パルス電源装置 30 で調整し、直流重畳分は直流電源装置 31 で調整する。

図 4 にパルス電源装置 30 からの出力と直流電源装置 31 からの出力と、パルス電流に直流を重畳した後のパルス電流波形をそれぞれ示す。

図 4 に示す回路を適用することで、パルス電流印加の休止時間中に直流を重畳したパルス電流を出力することができ、図 1 に示すめっき処理装置 1 において、目的を達成することができる。

実施例

[0046] 本発明の実施例について、以下に説明する。

φ 12.5 mmの丸棒（JIS規定S25C焼入・焼戻材）をワークとして用いる。このワークを、クロム酸（308 g/L）、硫酸根（ SO_4^{2-} ）3.0 g/L、有機スルホン酸6.0 g/Lのめっき浴に浸漬した。このめっき浴中においてパルス電解におけるピーク電流密度を210 A/dm²、浴温度を75℃、パルス通電時間0.8～10.0 ms、休止時間0.1～10.0 ms、重畳電流密度を0 A/dm²、16 A/dm²のいずれかに設定し、ワークの表面にクラックを抑制した厚さ20 μmのクロムめっき層を析出させた。

[0047] 図5に直流を重畳したパルス電流波形の一例を示す。図5に示すパルス電流波形は、通電時間2 ms、休止時間0.6 ms、重畳電流密度16 A/dm²のパルス電流波形である。

図6に上述の範囲のクロムめっき処理条件において、通電時間1.2 ms、休止時間0.1～1.5 ms、重畳電流密度0 A/dm²、16 A/dm²のいずれかに設定してクロムめっき処理を行った場合に得られたクロムめっき層について、その残留応力の値とパルス電流の休止時間との関係を示す。

[0048] 図6に示すように、重畳電流密度を0 A/dm²とした場合、即ち、休止時間に電流を重畳していないパルス電流を用いてクロムめっき処理を行った場合、クロムめっき層の残留応力値が-100 MPa以上の値（例えば、-100 MPa～-350 MPa）となるのは、パルス休止時間0.3～0.5 msの範囲であることがわかる。このパルス休止時間の幅は極めて狭い。

これに対し、重畳電流密度16 A/dm²とした場合、即ち、休止時間に電流を重畳したパルス電流を用いてクロムめっき処理を行った場合、0.3 msにおいて-100 MPaを超える-137 MPaの圧縮残留応力値となり、休止時間を順次1.5 msまで増加させても-250～-400 MPa前後の高い圧縮残留応力値を示す。即ち、パルス電流の休止時間の選択幅を大幅に広げることができた。

[0049] 図6に示すように休止時間に電流を重畳していないパルス電流を用いてク

ロムめっき処理を行った場合、休止時間が長くなるに従って残留圧縮応力が高くなり、1つのピークを示した後、応力値は引張応力方向に転じる。

休止時間が長すぎる条件では、クロム水素化物（C H）が混在したクロムめっき層が生成する。これは、電解に伴って生じる発生期の水素（H）がめっき面近傍に多数存在しているため、休止時間が長すぎてクロムめっき浴からのクロム原子（C r 原子）の供給が不足すると、析出したC r 原子と発生期の水素（H）とが結び付き、C r Hを生じるためであると考えられる。

[0050] 次に、先に説明した試験条件に基づき、以下の表1と表2に示すように、重畳電流密度を 1.6 A/dm^2 に設定したパルス電流を用いて電解を行い、クロムめっき層を形成した場合と、重畳電流密度を 0 A/dm^2 に設定したパルス電流により電解を行い、クロムめっき層を形成した場合の両方について、得られたクロムめっき層の残留応力値を測定した。それぞれの電解時にパルス電流の通電時間と休止時間を表1、表2に示す組み合わせのように調整している。また、表2にC r Hと記載した欄はC r Hを含むクロムめっき層を生成したことを意味する。

[0051]

[表1]

	通電時間, ms									
	0.8	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2	3	4	5
0.1	180		163							
0.2			67							
0.3	-301	-233	-137	-23						
0.4				-145	-105	-77	2			
0.5						-120	-70			
0.6							-136	-88		
0.8								-121	-40	
1									-111	-49
1.5	-386		-404	-426						-105
2	-304		-412				-391			
3	-101	-159	-298					-321		
4	100	94	-121							-150
5			105	88	78	62	33	-10	-45	-87

休止時間,
ms

[0052]

[表2]

[illegible]

[0053] 表1に示すように、パルス電流に対し直流電流を重畳し、通電時間を0.8～5msの範囲に設定し、休止時間を0.3ms～5msの範囲に設定して試験した。表1、表2では、圧縮残留応力側の応力値を負の値で示し、引張残留応力側の応力値を正の値で示している。

表1から、100MPa以上の圧縮残留応力値を得るためには、通電時間0.8msの場合に休止時間は0.3ms～3msの範囲で選択することができ、通電時間1.0msの場合に休止時間は0.3ms～3msの範囲で選択することができ、通電時間1.2msの場合に休止時間は0.3ms～4msの範囲で選択することがわかった。

また、100MPa以上の圧縮残留応力値を得るためには、通電時間1.4msの場合に休止時間は0.4ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間1.6msの場合に休止時間は0.4ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間1.8msの場合に休止時間は0.5ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間2.0msの場合に休止時間は0.6ms～4msの範囲で選択できることがわかった。

また、100MPa以上の圧縮残留応力値を得るためには、通電時間3.0msの場合に休止時間は0.8ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間4.0msの場合に休止時間は1.0ms～4msの範囲で選択することができ、通電時間5.0msの場合に休止時間は1.5ms～4msの範囲で選択できることがわかった。これらの領域は表1において灰色に示している。

[0054] 表2に示す試験結果では、通電時間を0.8～5msの範囲に設定し、休止時間を0.1～5msの範囲に選択して試験し、直流を重畳しないパルス電流で電解している。

表2に示す結果から、100MPa以上の圧縮残留応力値を得るためには、通電時間0.8msの場合に休止時間は0.3ms～0.4msの範囲、通電時間1.0ms、1.2msの場合に休止時間は0.3ms～0.5msの範囲、通電時間1.4、1.6msの場合に休止時間は0.4ms～0

、6 m s の範囲で選択できることがわかった。

また、100 MP a 以上の圧縮残留応力値を得るためには、通電時間1.8 m s の場合に休止時間は0.4 m s ~ 0.5 m s の範囲、通電時間2 m s の場合に休止時間は0.5 ~ 0.8 m s の範囲、通電時間3 m s の場合に休止時間は0.8 ~ 1 m s の範囲で選択できることがわかった。これらの領域は表2において灰色に示している。

[0055] 表1と表2に示す結果の比較から、パルス電流の休止時間に直流を重畳してクロムめっき層を形成した方が、より広い範囲の通電時間において、より広い範囲の休止時間で100 MP a 以上の残留圧縮応力値を得ることができるとわかる。

表1のように広い範囲で残留圧縮応力値の高いクロムめっき層を得られることは、めっき浴に多くのワークを浸漬してめっき処理を行った場合に、いずれのワークにおいても残留圧縮応力値の高いクロムめっき層を形成する上で重要である。

例えば、図1に示すめっき浴Bを用いて多くのワークWを収容してパルス電流によりめっきする場合、全てのワークWに表2のように0.2 ~ 0.3 m s の休止時間を維持してパルス電流を印加することは難しいので、ワークに応じて残留圧縮応力値に大きなばらつきを生じる可能性がある。これに対し、直流を重畳したパルス電流を用いることで表1のように極めて広い範囲の休止時間で100 MP a 以上のクロムめっき層を形成できることから、1つのめっき浴Bで多くのワークWをめっき処理しても、いずれのワークに対しても圧縮残留応力値の高いクロムめっき層を形成できる効果を得られることがわかる。

[0056] 図7はパルス電流の通電時間を2.0 m s に設定し、休止時間を1.2 m s に設定した場合、パルス電流に重畳する電流密度と、各重畳電流密度の場合に得られたクロムめっき層の残留応力値の関係を求めた結果を示す。図7では0 ~ -500と表示した領域が圧縮残留応力側、0 ~ 300と表記した領域が引張残留応力側を示す。

[0057] 図7に示す結果から、パルス電流に重畳する電流密度を 0 A/dm^2 から 10 A/dm^2 まで徐々に増加させるとクロムめっき層の引張残留応力値が0に向かって順次低下するが、重畳電流密度を 12 A/dm^2 に到達させた時点で残留応力が圧縮残留応力側に急激に変化し、 $12\sim35\text{ A/dm}^2$ の範囲で 100 MPa 以上の圧縮残留応力値を示すクロムめっき層を得られることがわかる。また、 200 MPa 以上の圧縮残留応力値を得るためには、パルス電流に重畳する電流密度を $12\sim25\text{ A/dm}^2$ の範囲とすることが好ましいこともわかる。

[0058] 図8はパルス電流を用いる場合の直流電流密度とクロムめっきの析出速度との関係を示すもので、 $0\sim10\text{ A/dm}^2$ までの電流密度ではクロムめっきの析出は進行しないが、 12 A/dm^2 に到達した時点でクロムめっきの析出速度が立ち上がる。

このため、図7に示す圧縮残留応力値に変化する場合の境界値が示す重畳電流密度は、図8に示すクロムめっきの析出速度が立ち上がる電流密度であることがわかる。

このため、クロムめっき層の圧縮残留応力値を 100 MPa 以上にするための重畳電流の閾値は、クロムめっきを析出させる場合のめっき析出下限電流密度であることがわかる。

[0059] 図9は、パルス電流に対する重畳電流密度を 21 A/dm^2 に設定し、パルス電流の周波数を $50\sim333\text{ Hz}$ の間で5種類の値 (50 Hz 、 100 Hz 、 167 Hz 、 250 Hz 、 333 Hz) にそれぞれ設定して得られた各クロムめっき層の残留圧縮応力値を示す。

周波数 50 Hz の場合、パルス通電時間/休止時間の関係は $10.0\text{ ms}/10.0\text{ ms}$ 、周波数 100 Hz の場合、パルス通電時間/休止時間の関係は $5.0\text{ ms}/5.0\text{ ms}$ 、周波数 167 Hz の場合、パルス通電時間/休止時間の関係は $3.0\text{ ms}/3.0\text{ ms}$ 、周波数 250 Hz の場合、パルス通電時間/休止時間の関係は $2.0\text{ ms}/2.0\text{ ms}$ 、周波数 333 Hz の場合、パルス通電時間/休止時間の関係は $1.5\text{ ms}/1.5\text{ ms}$ となっ

ている。

パルス周波数を100Hz以上に設定した場合においてクロムめっき層の圧縮残留応力値100MPa以上を得られることがわかる。

[0060] $\phi 12.5$ mmの丸棒（JIS規定S25C焼入・焼戻材）をワークとして用いた。このワークを、クロム酸298g/L、硫酸根（ SO_4^{2-} ）を3.0～7.0g/Lの間の複数の濃度に設定し、有機スルホン酸5.5g/Lに設定した複数のめっき浴に浸漬した。これらのめっき浴中においてパルス電解におけるピーク電流密度を210A/dm²、浴温度を75℃、パルス通電時間/休止時間=0.8ms/0.3ms（重畳なし）、パルス通電時間/休止時間=1.5ms/0.9ms（重畳電流密度16A/dm²）にそれぞれ設定し、ワークの表面にクラックを抑制した厚さ20μmのクロムめっき層を析出させた。また、このクロムめっき層の残留応力値を測定した。

[0061] 図10に硫酸根（ SO_4^{2-} ）とクロムめっき層残留応力との関係を示す。

図10に示す結果から、パルス電流に直流を重畳することで、硫酸根（ SO_4^{2-} ）濃度の上昇に伴うクロムめっき層の残留応力値の引張方向へのシフト量を1/5程度に低減できることがわかる。また、硫酸根（ SO_4^{2-} ）濃度7.0g/Lにおいても、-200MPa程度の圧縮残留応力を有するクロムめっき層を得ることができた。

[0062] 次に、先の実施例において得られた結果のうち、表1に示す通電時間（ms）と休止時間（ms）を調整した場合に得られたクロムめっき層について、圧縮残留応力値を100MPa以上とするための望ましい通電時間と休止時間の範囲について再度説明する。

図11は、表1に示す通電時間を横軸にプロットし、表1に示す休止時間を縦軸にプロットしたグラフであり、このグラフ内において、圧縮残留応力値100MPa以上のクロムめっき層が得られる範囲を以下のように策定する。

[0063] 図11のグラフにおいて、通電時間5ms、休止時間4msをA点と規定し、通電時間1.2ms、休止時間4msをB点と規定し、通電時間1ms

、休止時間 3 m s を C 点と規定し、通電時間 0. 8 m s、休止時間 3 m s を D 点と規定した。

図 1 1 のグラフにおいて、通電時間 0. 8 m s、休止時間 0. 3 m s を E 点と規定し、通電時間 1. 2 m s、休止時間 0. 3 m s を F 点と規定し、通電時間 1. 4 m s、休止時間 0. 4 m s を G 点と規定し、通電時間 1. 6 m s、休止時間 0. 4 m s を H 点と規定し、通電時間 1. 8 m s、休止時間 0. 5 m s を I 点と規定した。

図 1 1 のグラフにおいて、通電時間 2 m s、休止時間 0. 6 m s を J 点と規定し、通電時間 3 m s、休止時間 0. 8 m s を K 点と規定し、通電時間 4 m s、休止時間 1 s を L 点と規定し、通電時間 5 m s、休止時間 1. 5 m s を M 点と規定した。

[0064] 以上のように各点を規定した図 1 1 のグラフにおいて、A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M の各点を結ぶ線分で囲まれる範囲内で選択される通電時間と休止時間の関係を選択したパルス電流を用い、このパルス電流に直流を重畳して電解するならば、先の表 1 に示す結果から、圧縮残留応力値を 1 0 0 M P a 以上としたクロムめっき層を得られることがわかる。

[0065] 本実施形態に係るクロムめっき部品の製造方法は、次のように規定することができる。すなわち、パルス電流の通電時間を 0. 8 ~ 5 m s の範囲、パルス電流の休止時間を 0. 3 ~ 4 m s の範囲に設定する場合、横軸に通電時間 (m s) を縦軸に休止時間 (m s) をとった図 1 1 に示すグラフにおいて、

通電時間 5 m s、休止時間 4 m s を A 点と規定し、

通電時間 1. 2 m s、休止時間 4 m s を B 点と規定し、

通電時間 1 m s、休止時間 3 m s を C 点と規定し、

通電時間 0. 8 m s、休止時間 3 m s を D 点と規定し、

通電時間 0. 8 m s、休止時間 0. 3 m s を E 点と規定し、

通電時間 1. 2 m s、休止時間 0. 3 m s を F 点と規定し、

通電時間 1.4 ms、休止時間 0.4 ms を G 点と規定し、
通電時間 1.6 ms、休止時間 0.4 ms を H 点と規定し、
通電時間 1.8 ms、休止時間 0.5 ms を I 点と規定し、
通電時間 2 ms、休止時間 0.6 ms を J 点と規定し、
通電時間 3 ms、休止時間 0.8 ms を K 点と規定し、
通電時間 4 ms、休止時間 1 s を L 点と規定し、
通電時間 5 ms、休止時間 1.5 ms を M 点と規定した場合、

図 11 のグラフにおいて、A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M の各点を結ぶ線分で囲まれる範囲内で選択される通電時間と休止時間を選択したパルス電流が用いられる。

[0066] 同様に、本実施形態に係るクロムめっき部品の製造装置は、次のように規定することができる。すなわち、本実施形態に係るクロムめっき部品の製造装置には、前記パルス電源から与えるパルス電流の通電時間を 0.8～5 ms の範囲、前記パルス電流の休止時間を 0.3～4 ms の範囲に設定する場合、横軸に通電時間 (ms) を縦軸に休止時間 (ms) をとった図 11 に示すグラフにおいて、

通電時間 5 ms、休止時間 4 ms を A 点と規定し、
通電時間 1.2 ms、休止時間 4 ms を B 点と規定し、
通電時間 1 ms、休止時間 3 ms を C 点と規定し、
通電時間 0.8 ms、休止時間 3 ms を D 点と規定し、
通電時間 0.8 ms、休止時間 0.3 ms を E 点と規定し、
通電時間 1.2 ms、休止時間 0.3 ms を F 点と規定し、
通電時間 1.4 ms、休止時間 0.4 ms を G 点と規定し、
通電時間 1.6 ms、休止時間 0.4 ms を H 点と規定し、
通電時間 1.8 ms、休止時間 0.5 ms を I 点と規定し、
通電時間 2 ms、休止時間 0.6 ms を J 点と規定し、
通電時間 3 ms、休止時間 0.8 ms を K 点と規定し、
通電時間 4 ms、休止時間 1 s を L 点と規定し、

通電時間 5 m s、休止時間 1. 5 m s を M 点と規定した場合、

図 1 1 のグラフにおいて、A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M の各点を結ぶ線分で囲まれる範囲内で選択される通電時間と休止時間を選択可能なパルス電流が用いられる。

産業上の利用可能性

[0067] 上記したクロムめっき部品の製造方法およびクロムめっき装置によれば、クロムめっき浴で複数のワークを同時にクロムめっき処理して 1 0 0 M P a 以上の圧縮残留応力のクロムめっき層を形成する場合、パルス電流の通電時間や休止時間の選択幅を従来技術よりも広くすることができる。結果として、複数のワークのいずれについてもクラックの無い目的の圧縮残留応力を示すクロムめっき層を生成できる。

以上説明した実施形態に基づくクロムめっき部品の製造方法およびクロムめっき装置として、例えば以下に述べる態様のものが考えられる。クロムめっき部品の製造方法の第 1 態様としては、クロムめっき浴中に複数のワークを浸漬する工程と、パルス電流を利用してめっき処理を行いう工程と、前記複数のワーク表面に圧縮残留応力を有するクラックを抑制したクロムめっき層を析出させる析出工程と、を備え、前記パルス電流印加の休止時間中に、めっき析出下限電流密度から前記クロムめっき層に圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度の直流を重畳させる。

第 2 の態様としては、第 1 の態様において、前記圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度は、前記めっき析出下限電流密度から $25 \text{ A} / \text{d m}^2$ を超えない範囲である。

第 3 の態様としては、第 1 の態様において、前記直流重畳電流密度は、 $10 \sim 35 \text{ A} / \text{d m}^2$ の範囲である。

第 4 の態様としては、第 1 乃至第 3 の態様において、前記パルス電流の周波数が $100 \sim 700 \text{ H z}$ である。

第 5 の態様としては、第 1 乃至第 4 の態様において、前記クロムめっき浴中に複数のワークを整列状態で浸漬し、個々のワークにそれぞれ対応するカ

ソード電極から通電するとともに、個々のワークの近傍に個別に配置したアノード電極から通電する。

クロムめっき部品の製造装置の第6態様としては、クロムめっき浴を収容する処理槽と、金属製のワークを前記処理層中に吊下しながら前記ワークに通電するためのカソード電極と、前記処理槽内に吊下される前記ワークの近傍に配置されたアノード電極と、前記カソード電極及び前記アノード電極に接続されてこれらにパルス電流を印加するためのパルス電源と、を備え、前記パルス電源は、前記パルス電流の休止時間中に、めっき析出下限電流密度から圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度の直流を重畳させる。

第7の態様としては、第6の態様において、前記パルス電源は、前記圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度として、前記めっき析出下限電流密度から 25 A/dm^2 を超えない範囲の電流密度を前記パルス電流に印加する。

第8の態様としては、第6乃至第8の態様において、前記パルス電源は、前記直流重畳電流密度として、 $10 \sim 35 \text{ A/dm}^2$ の範囲を選択する。

第9の態様としては、第6乃至第8の態様において、前記パルス電源は、前記パルス電流の周波数として $100 \sim 700 \text{ Hz}$ の範囲を選択する。

第10の態様としては、第6乃至第9の態様において、前記カソード電極は、前記クロムめっき浴中に複数のワークを整列状態で浸漬するため複数前記処理槽に設置され、前記アノード電極は、前記処理槽内において前記個々のワークにそれぞれ対応するように複数設置され、前記カソード電極は、陽極保持体と陽極側バスバーを介しパルス電源に接続され、前記アノード電極が陰極保持体と陰極側バスバーを介しパルス電源に接続される。

符号の説明

- [0068]
- | | |
|---|----------|
| 1 | クロムめっき装置 |
| 2 | 処理槽 |
| 3 | パルス電源 |
| 6 | 陽極保持体 |
| 7 | 陽極側バスバー |

- 1 5 陰極保持体
- 1 6 陰極側ブスバー
- W (W 1 ~ W 1 0) ワーク
- S クロムめっき層
- Y アノード電極
- X カソード電極

請求の範囲

- [請求項1] クロムめっき浴中に複数のワークを浸漬する工程と、
パルス電流を利用してめっき処理を行う工程と、
前記複数のワーク表面に圧縮残留応力を有するクラックを抑制した
クロムめっき層を析出させる析出工程と、
を備え、
前記パルス電流印加の休止時間中に、めっき析出下限電流密度から
前記クロムめっき層に圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度の直
流を重ねさせる
クロムめっき部品の製造方法。
- [請求項2] 前記圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度は、前記めっき析出
下限電流密度から 2.5 A/dm^2 を超えない範囲である請求項1に記
載のクロムめっき部品の製造方法。
- [請求項3] 前記直流重ね電流密度は、 $1.0 \sim 3.5 \text{ A/dm}^2$ の範囲である請求
項1に記載のクロムめっき部品の製造方法。
- [請求項4] 前記パルス電流の周波数が $100 \sim 700 \text{ Hz}$ である請求項1～請
求項3のいずれか一項に記載のクロムめっき部品の製造方法。
- [請求項5] 前記クロムめっき浴中に複数のワークを整列状態で浸漬し、個々の
ワークにそれぞれ対応するカソード電極から通電するとともに、個々
のワークの近傍に個別に配置したアノード電極から通電する請求項1
～請求項4のいずれか一項に記載のクロムめっき部品の製造方法。
- [請求項6] クロムめっき浴を収容する処理槽と、
金属製のワークを前記処理層中に吊下しながら前記ワークに通電す
るためのカソード電極と、
前記処理槽内に吊下される前記ワークの近傍に配置されたアノード
電極と、
前記カソード電極及び前記アノード電極に接続されてこれらにパル
ス電流を印加するためのパルス電源と、

を備え、

前記パルス電源は、前記パルス電流の休止時間中に、めっき析出下限電流密度から圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度の直流を重ねさせる

クロムめっき装置。

[請求項7] 前記パルス電源は、前記圧縮残留応力を有する範囲となる電流密度として、前記めっき析出下限電流密度から 25 A/dm^2 を超えない範囲の電流密度を前記パルス電流に印加する請求項6に記載のクロムめっき装置。

[請求項8] 前記パルス電源は、前記直流重畳電流密度として、 $10 \sim 35 \text{ A/dm}^2$ の範囲を選択する請求項6に記載のクロムめっき装置。

[請求項9] 前記パルス電源は、前記パルス電流の周波数として $100 \sim 700 \text{ Hz}$ の範囲を選択する請求項6～請求項8のいずれか一項に記載のクロムめっき装置。

[請求項10] 前記カソード電極は、前記クロムめっき浴中に複数のワークを整列状態で浸漬するため複数前記処理槽に設置され、

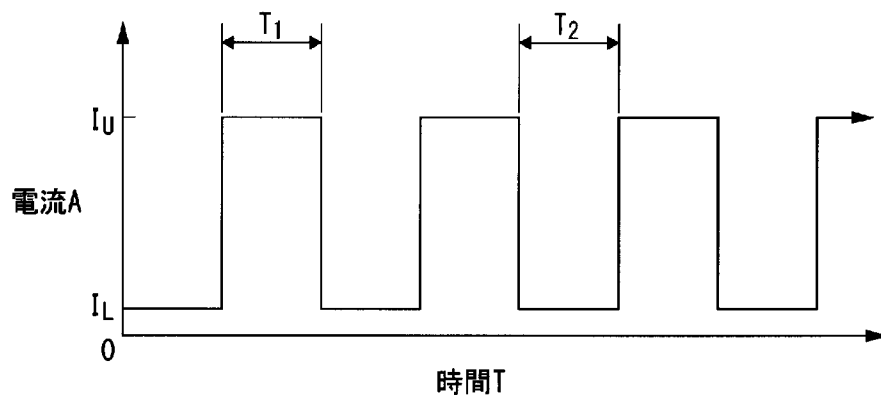
前記アノード電極は、前記処理槽内において前記個々のワークにそれぞれ対応するように複数設置され、

前記カソード電極は、陽極保持体と陽極側ブスバーを介しパルス電源に接続され、

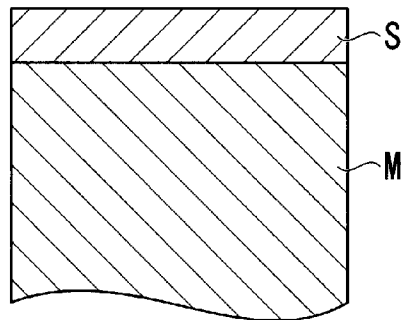
前記アノード電極が陰極保持体と陰極側ブスバーを介しパルス電源に接続される

請求項6～請求項9のいずれか一項に記載のクロムめっき装置。

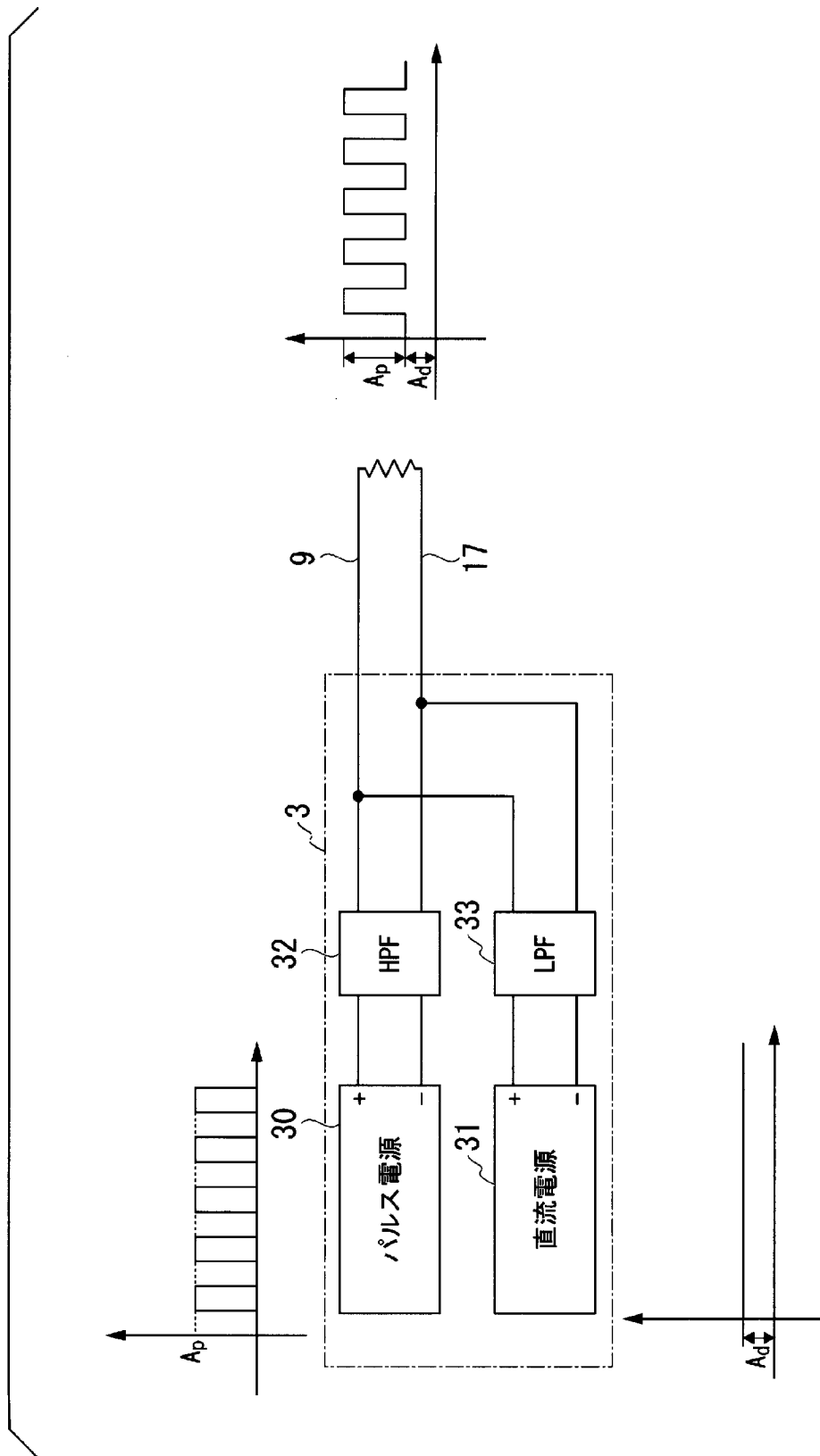
[図2]



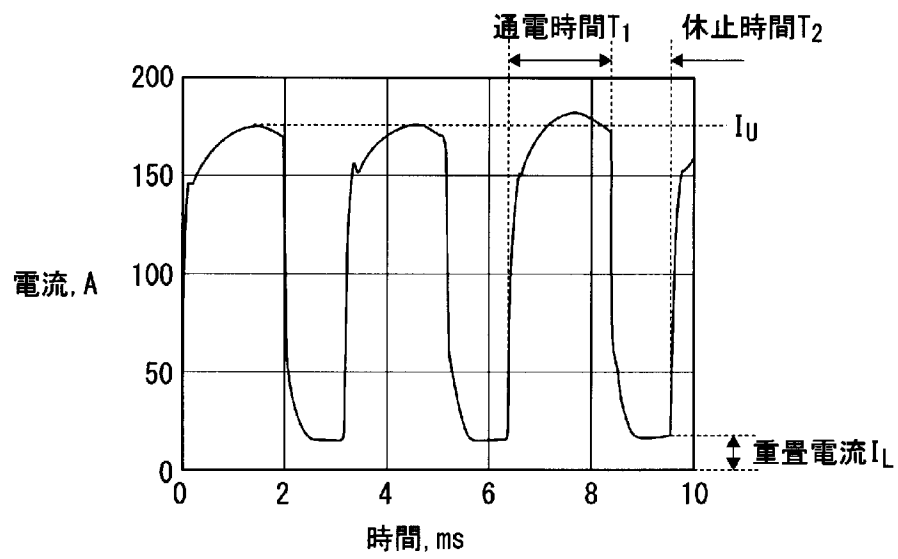
[図3]



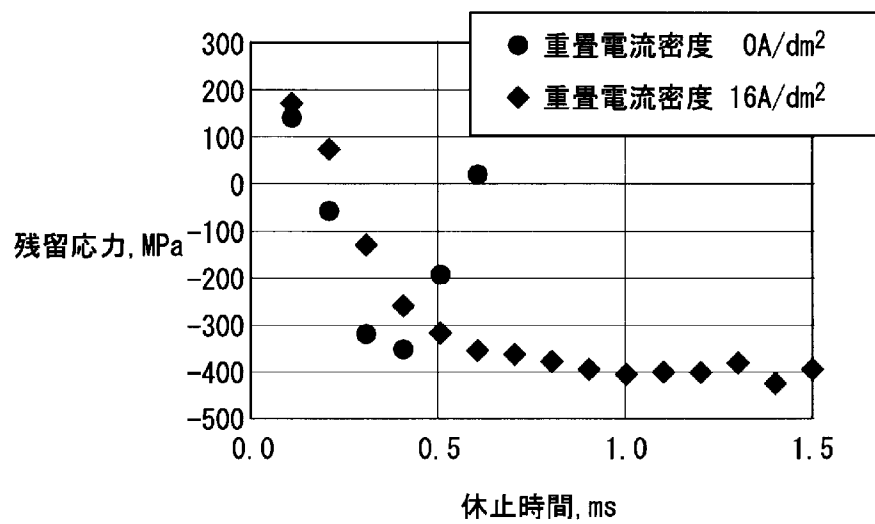
[図4]



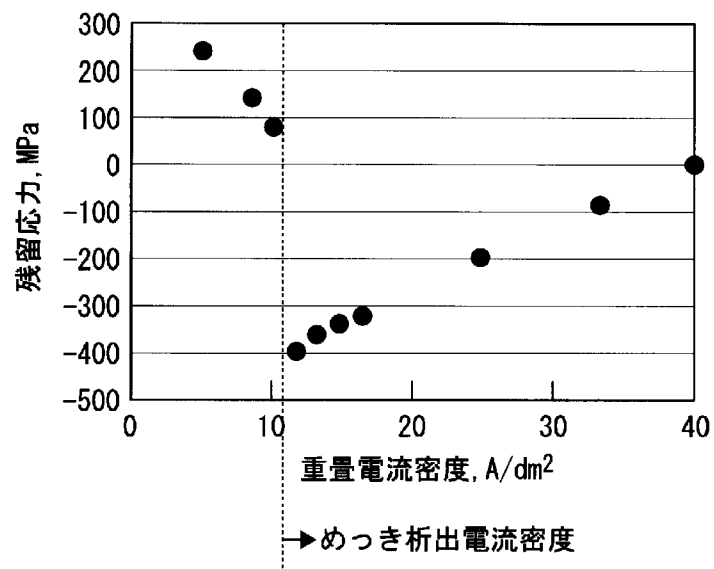
[図5]



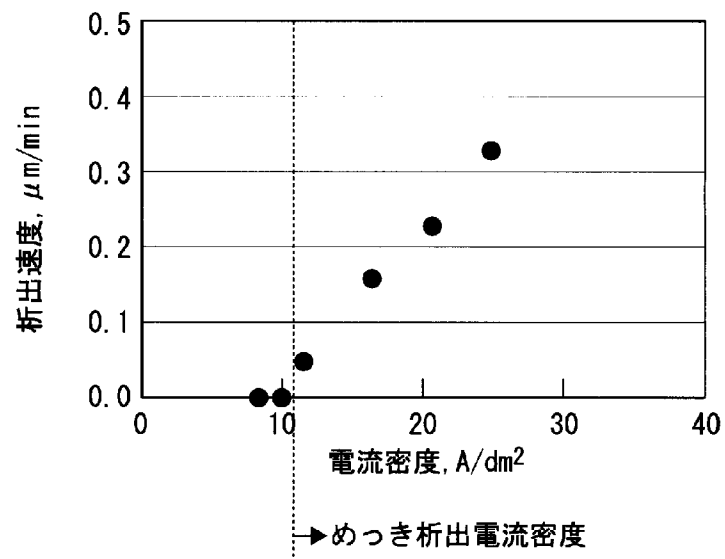
[図6]



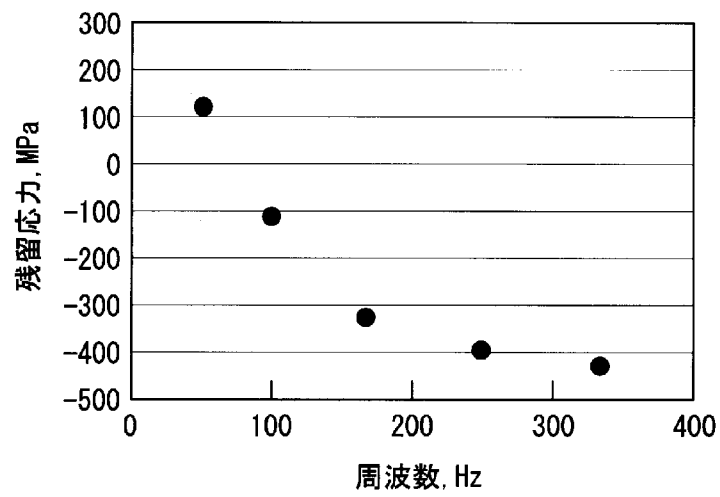
[図7]



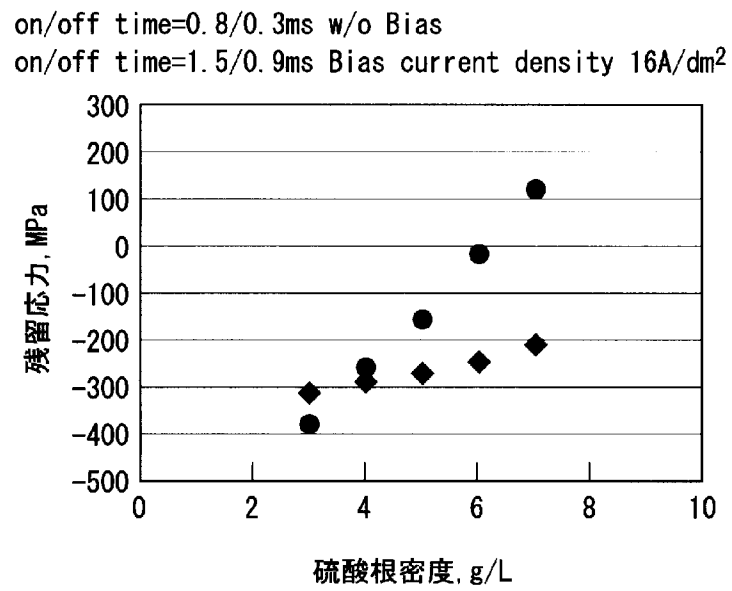
[図8]



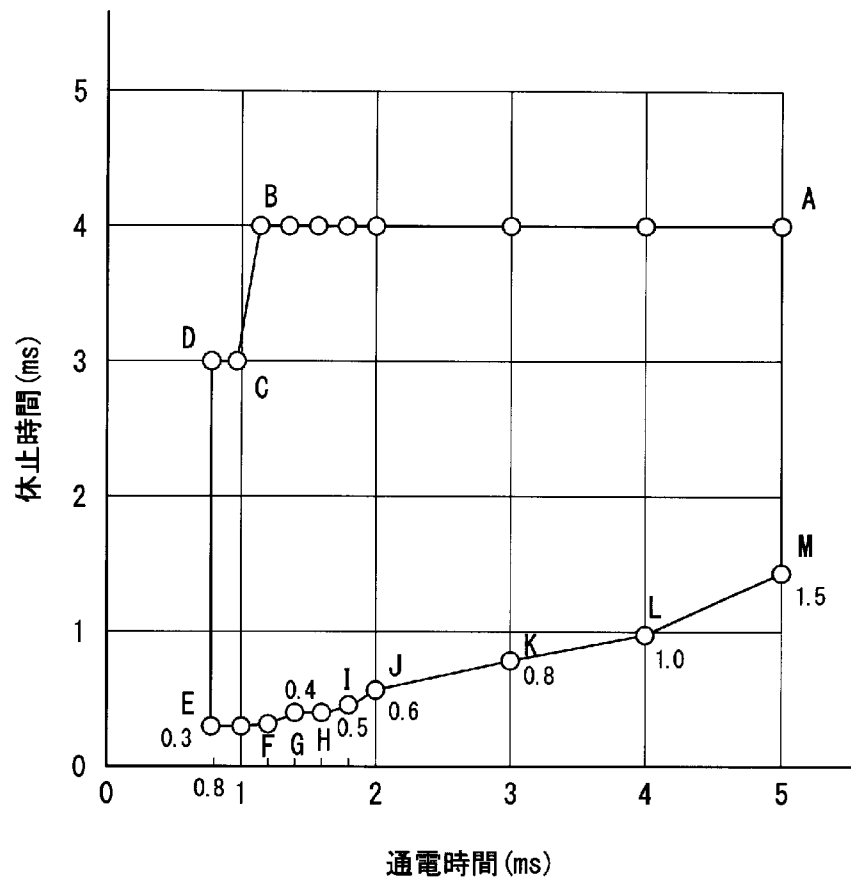
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D5/18(2006.01)i, C25D21/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D5/18, C25D21/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> <u>Y</u>	JP 2000-199095 A (Tokico, Ltd.), 18 July 2000 (18.07.2000), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0018] to [0025], [0047]; examples 1 to 3; fig. 2 to 3 & US 6329071 B1 columns 1 to 2, 6 to 7, 15 to 18; examples 1 to 3; fig. 2 to 3 & US 40386 E & DE 19953318 A1 & KR 10-2000-0035278 A & KR 10-2002-0074125 A	<u>6-10</u> <u>1-10</u>



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 June 2016 (09.06.16)

Date of mailing of the international search report

21 June 2016 (21.06.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063834

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
$\frac{X}{Y}$	JP 2008-542552 A (Massachusetts Institute of Technology), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; paragraphs [0001] to [0123]; fig. 2A to 5, 12 & US 2006/0272949 A1 claims; paragraphs [0001] to [0139]; fig. 2A to 5, 12 & US 8906216 B2 & US 2009/0130479 A1 & US 2014/0242409 A1 & WO 2007/046870 A2 & EP 1899505 A & CA 2609481 A1 & KR 10-2008-0015820 A & CN 101238243 A & MX 2007015660 A & KR 10-1283883 B1	$\frac{6-9}{1-10}$
$\frac{X}{A}$	JP 2010-226065 A (Masazumi OKIDO), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; paragraphs [0001] to [0004], [0007], [0009] to [0012], [0014]; fig. 2, 5, 8 (Family: none)	$\frac{6-9}{1-5, 10}$

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D5/18(2006.01)i, C25D21/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D5/18, C25D21/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-199095 A（トキコ株式会社）2000.07.18, 特許請求の範囲, 段落0001-0006, 0018-0025, 0047, 実施例1-3, 図2-3	6-10
Y	& US 6329071 B1, 第1-2, 6-7, 15-18 欄, 実施例1-3, 図2-3 & US 40386 E & DE 19953318 A1 & KR 10-2000-0035278 A & KR 10-2002-0074125 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

柅屋 健太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3635

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
<u>X</u>	JP 2008-542552 A (マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー) 2008.11.27,	<u>6-9</u>
Y	特許請求の範囲, 段落 0 0 0 1 - 0 1 2 3, 図 2 A-5, 1 2 & US 2006/0272949 A1, 特許請求の範囲, 段落 0001-0139, 図 2A-5, 12 & US 8906216 B2 & US 2009/0130479 A1 & US 2014/0242409 A1 & WO 2007/046870 A2 & EP 1899505 A & CA 2609481 A1 & KR 10-2008-0015820 A & CN 101238243 A & MX 2007015660 A & KR 10-1283883 B1	1-10
<u>X</u>	JP 2010-226065 A (興戸 正純) 2010.10.07,	<u>6-9</u>
A	特許請求の範囲, 段落 0 0 0 1 - 0 0 0 4, 0 0 0 7, 0 0 0 9 - 0 0 1 2, 0 0 1 4, 図 2, 5, 8 (ファミリーなし)	1-5, 10